

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

(11) Publication number:

(11) Numéro de publication:

EP 1 114 113 A0

Internationale Anmeldung veröffentlicht durch die
Weltorganisation für geistiges Eigentum unter der Nummer:










WO 00/05320 (art. 158 des EPÜ).

International application published by the World
Intellectual Property Organisation under number:

WO 00/05320 (art. 158 of the EPC).

Demande internationale publiée par l'Organisation
Mondiale de la Propriété sous le numéro:

WO 00/05320 (art. 158 de la CBE).

HEAT SEALING COMPOSITION, USE THEREOF AND CLOSURE PLUG MADE FROM SAID COMPOSITION**Publication number:** EP1114113**Publication date:** 2001-07-11**Inventor:** LEON JEAN-PIERRE RENE (FR); VIGOUROUX PHILIPPE (FR); PIERROT JEAN-MICHEL (FR)**Applicant:** RAPID SA (FR)**Classification:****- international:** **B65D39/04; B62D25/24; B65D39/00; C08L23/04; C08L23/10; C08L23/16; C08L31/04; C08L67/02; C08L77/00; C09J123/00; C09J151/06; C09J173/00; B62D25/00; B65D39/00; C08L23/00; C08L31/00; C08L67/00; C08L77/00; C09J123/00; C09J151/00; C09J173/00; (IPC1-7): C09J151/06; B65D39/00; C09J151/00; C09J153/00****- European:** B62D25/24; B65D39/00; B65D39/00F3; C09J151/06**Application number:** EP19990931359 19990719**Priority number(s):** WO1999FR01758 19990719; FR19980009310 19980721**Also published as:** WO0005320 (A1)
 US6562477 (B1)
 FR2781496 (A1)
 EP1114113 (A0)
 CN1315990 (A)
 EP1114113 (B1)
 ES2199580T (T3)
 DE69906329T (T2)
 CN1213122C (C)

less <<

[Report a data error here](#)

Abstract not available for EP1114113

Abstract of corresponding document: **FR2781496**

Heat sealing composition of type comprising adhesive constituent and constituent forming carcass is claimed. Heat sealing composition of type comprising adhesive constituent and constituent forming carcass is claimed in which the adhesive is vinyl ethylene-acetate (EVA)/maleic anhydride copolymer optionally modified with polyethylene or is polypropylene and EVA copolymer modified by epoxy groups; and the carcass constituent is block polyether ester (COPE) and block polyether amine (PEBA) optionally mixed with ethylene/propylene copolymer which can be replaced wholly or partially by an ethylene/propylene/diene terpolymers (EPDM). An Independent claim is also included for a closure plug made from said composition.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C09J 151/06, 151/00, 153/00, B65D 39/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/05320 (43) Date de publication internationale: 3 février 2000 (03.02.00)
---	-----------	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01758

(22) Date de dépôt international: 19 juillet 1999 (19.07.99)

(30) Données relatives à la priorité:
98/09310 21 juillet 1998 (21.07.98) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RAPID, S.A.
[FR/FR]; 251 Boulevard Péreire, F-75852 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LEON, Jean-Pierre,
René [FR/FR]; 41, Avenue du Maréchal Joffre, F-78800
Houilles (FR). VIGOUROUX, Philippe [FR/FR]; Résidence
des Arcades, 3, Allée des Arcades, F-78700 Conflans Sainte
Honorine (FR). PIERROT, Jean-Michel [FR/FR]; F-27170
Grosley-sur-Risle (FR).(74) Mandataires: BENTZ, Jean-Paul etc.; Cabinet Weinstein, 56A
rue du Faubourg St. Honoré, F-75008 Paris (FR).(81) Etats désignés: BR, CN, JP, US, brevet européen (AT, BE,
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: HEAT SEALING COMPOSITION, USE THEREOF AND CLOSURE PLUG MADE FROM SAID COMPOSITION

(54) Titre: COMPOSITION THERMOCOLLANTE, UTILISATION DE CELLE-CI ET BOUCHON D'OBTURATION FABRIQUE A PARTIR DE CETTE COMPOSITION

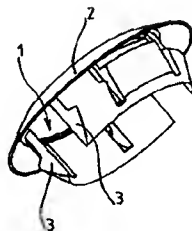
(57) Abstract

The invention concerns a heat sealing composition comprising an adhesive constituent and a constituent forming a carcass, the adhesive constituent being a maleic vinyl-anhydride ethylene-acetate polymer or a vinyl ethylene-acetate polymer modified to have epoxy functions and the constituent forming a carcass being selected among block polyether amide modified or not and block polyether ester. Said composition is useful for making closure plugs.

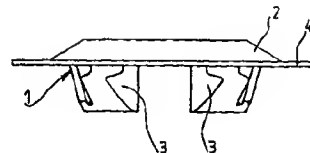
(57) Abrégé

L'invention concerne une composition thermocollante. La composition de l'invention est du type comprenant un composant adhésif et un composant formant armature, le composant adhésif étant un polymère d'éthylène-acétate de vinyle-anhydride maléique ou un polymère d'éthylène-acétate de vinyle modifié pour avoir des fonctions époxy et le composant formant armature étant sélectionné parmi un polyéther bloc amide modifié ou non et un polyéther bloc ester. La composition de l'invention trouve application notamment pour la fabrication d'obturateurs.

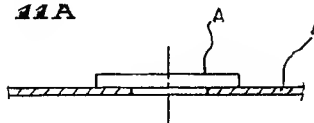
1A



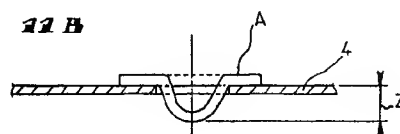
1B



11A



11B



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

"Composition thermocollante, utilisation de celle-ci et bouchon d'obturation fabriqué à partir de cette composition".

L'invention se rapporte à une composition thermocollante ainsi qu'à son utilisation, en particulier pour la fabrication d'un bouchon d'obturation d'une ouverture quelconque.

5 Elle concerne également un bouchon d'obturation d'une ouverture quelconque constitué de la composition thermocollante de l'invention.

Il a déjà été proposé des obturateurs pour boucher une ouverture quelconque et plus particulièrement une
10 ouverture dans une pièce métallique.

Par exemple, on a déjà proposé des obturateurs constitués d'une matière plastique à base de polyéthylène (PE) et de polypropylène (PP), ou d'un mélange de polypropylène et d'un terpolymère d'éthylène propylène
15 diène (PP/EPDM).

Un tel obturateur est constitué d'un corps en la matière plastique voulue ayant la forme de l'ouverture à obturer et comporte une simple ou double lèvre d'étanchéité située le plus souvent en prolongement du
20 corps de l'obturateur.

Cet obturateur était placé dans l'ouverture à obturer sans aucun traitement ultérieur. Cependant, l'étanchéité à l'eau de ruissellement, et à la poussière de cet obturateur est faible. De plus, lorsqu'on applique
25 une pression sur cet obturateur en place, celui-ci se décolle aisément.

On a alors proposé un obturateur constitué d'un corps en acier et d'un cordon de colle fusible à chaud (hot melt) déposé sur la surface périphérique du corps.
30 Des pattes d'accrochage sont disposées à la périphérie du corps de l'obturateur afin de maintenir en place cet

obturateur. Une fois l'obturateur positionné sur l'ouverture, l'ensemble est passé dans une étuve et la colle constituant le cordon de colle fusible fond et, lors du refroidissement de l'ensemble, durcit. Ainsi, on
5 réalise l'étanchéité obturateur/support de l'ouverture à obturer. La colle fusible (hot melt) qui est utilisée est une colle à base d'un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) et de ses dérivés

Cependant, le corps métallique d'un tel obturateur
10 pose des problèmes lors de son encastrement dans l'ouverture à obturer en raison de sa dureté et de son manque de flexibilité.

Afin d'éviter ce problème dû au corps métallique de l'obturateur lui-même, on a également proposé des
15 obturateurs dont le corps est en matière plastique et, comportant un cordon de colle fusible déposé sur la surface périphérique de ce corps.

L'étanchéité de l'obturateur sur le support comportant l'ouverture à obturer est réalisée de la même
20 manière que précédemment par un passage en étuve.

Plus précisément, un tel obturateur est généralement composé d'un corps constitué de polyamide 66 ou d'un alliage de polyamide et de polypropylène et, le cordon de colle fusible est un cordon de colle à base
25 d'un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle et de ses dérivés.

Ce type d'obturateur avec cordon de colle présente une bonne étanchéité à l'eau de ruissellement, à la poussière ainsi qu'à la pression mais son procédé de
30 fabrication implique une étape de fabrication du corps et une étape de fabrication et positionnement du cordon de

colle. Ce procédé est donc long et compliqué à mettre en oeuvre et nécessite, de plus, un appareillage spécifique.

Il est donc souhaitable de simplifier le procédé de fabrication de ce type d'obturateur et d'en améliorer la
5 reproductibilité.

L'invention vise à pallier les inconvénients ci-dessus des obturateurs de l'art antérieur en proposant un obturateur constitué d'une seule et même matière qui, lors d'un passage en étuve, permette d'obturer
10 l'ouverture, par exemple d'une plaque métallique, tout en réalisant l'étanchéité voulue à l'eau de ruissellement, à la poussière et à la pression, et qui soit réalisable à un coût faible, par un procédé simple et reproductible.

A cet effet, l'invention propose une composition
15 thermocollante du type comprenant un composant adhésif et un composant formant armature caractérisée en ce que :

a) le composant adhésif est un polymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA)-anhydride maléique, et/ou polyéthylène (PE) et/ou polypropylène ou modifié pour
20 avoir des fonctions époxy, et

b) le composant formant armature est un polyéther bloc ester (COPE) ou un un polyéther bloc amide (PEBA) optionnellement en mélange avec un copolymère d'éthylène-propylène, ledit copolymère d'éthylène-propylène pouvant
25 être remplacé en totalité ou en partie par un terpolymère d'éthylène-propylène-diène (EPDM).

Selon une caractéristique de la composition de l'invention, ledit EVA-anhydride maléique contient entre 0,5 % et 40 % en poids d'unités acétate de vinyle et
30 entre 0,05 % et 15 % en poids d'anhydride maléique, le reste étant de l'éthylène.

Plus préférablement, ledit EVA-anhydride maléique contient entre 5 % et 25 % en poids d'unités acétate de vinyle et entre 0,5 % et 10 % en poids d'anhydride maléique, le reste étant de l'éthylène. Le plus
5 préférablement, ledit EVA-anhydride maléique contient 14 % en poids d'unités acétate de vinyle et entre 0,5 % et 1 % en poids d'anhydride maléique.

Dans un mode de réalisation préféré, le polymère d'éthylène-acétate de vinyle-anhydride maléique est un
10 copolymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique.

Lorsque l'EVA est modifié pour avoir des fonctions époxy, les fonctions époxy sont de préférence amenées par du méthacrylate de glycidyle.

15 De préférence, l'EVA contiendra alors de 1 à 10 % en poids d'unités méthacrylate de glycidyle.

Selon un mode de réalisation de la composition de l'invention, le composant formant armature est un polyéther bloc ester (COPE) dont la partie ester est
20 constituée par du poly(butylène téréphtalate) (PBTP) et dont la partie éther est constituée de motifs éthylène glycol et/ou propylène glycol.

Selon un autre mode de réalisation de la composition de l'invention, le matériau d'armature est du
25 PEBA en mélange avec un copolymère d'éthylène-propylène et/ou un terpolymère d'éthylène-propylène diène, dans lequel le PEBA est constitué de blocs de polyamide 6 et de segments éther à base d'éthylène glycol et/ou propylène glycol et le diène du terpolymère d'éthylène-
30 propylène-diène, lorsque présent, est du butadiène.

De préférence dans les compositions de l'invention, le rapport en poids entre ledit composant adhésif et ledit composant formant armature est compris entre 80 :20 et 70 :30.

5 Lorsque le composant formant armature est un polyéther bloc ester, le rapport en poids préféré entre le composant adhésif et le polyéther bloc ester est de préférence de 60 :40.

10 Le rapport en poids préféré entre le composant adhésif et le composant formant armature est de 75 :25, lorsque le composant formant armature est un mélange de PEBA et d'un copolymère d'éthylène propylène et/ou d'un EPDM.

15 La composition de l'invention peut de plus comprendre des additifs tels que des résines collantes au toucher, des agents ignifugeants, des agents de renforcement, des agents anti-statiques, des agents anti-fongicides, des anti-coagulants, des stabilisants contre la décomposition par la lumière ou la chaleur, des
20 colorants ainsi que des charges, seuls ou en mélange de plusieurs.

Une composition préférée de l'invention comportera outre le composant adhésif et le composant formant armature, une résine conférant un collant au toucher à
25 froid.

Des résines conférant un collant au toucher à froid préférées sont du type ester glycolique, tel que du type ester de diéthylène glycol et ester de dipropylène glycol.

30 Dans ce cas, la composition de l'invention contient de préférence entre 0,2 % et 10 % en poids de résine

conférant un collant au toucher, par rapport au poids total de la composition de l'invention.

L'invention propose également un bouchon d'obturation d'une ouverture quelconque faite dans un support métallique, comprenant la composition de l'invention.

Ce bouchon d'obturation peut être composé entièrement de la composition de l'invention.

En particulier, ce bouchon d'obturation comprend une surface de dimensions supérieures à celles de l'ouverture à obturer ainsi qu'un moyen d'accrochage dans ladite ouverture.

Ce bouchon d'obturation peut être composé entièrement de la composition de l'invention.

Selon un mode de réalisation préféré du bouchon d'obturation de l'invention, celui-ci est composé d'une plaque en un matériau ayant une température de fusion-décomposition supérieure à la température maximale atteinte lors du passage en étuve qui est utilisé pour coller le bouchon sur son support et ayant des dimensions supérieures à l'ouverture à obturer sur au moins une de ses faces, plaque qui est revêtue d'un film fait d'une composition de l'invention contenant une résine collante au toucher à froid.

Dans ce cas, la résine collante au toucher à froid préférée est une résine du type ester glycolique. Tout particulièrement on préfère une résine collante au toucher à froid qui est un ester de diéthylène glycol ou un ester de propylène glycol.

Toujours dans ce cas, le matériau dont la plaque est constituée pourra être une composition de l'invention

sans résine collante au toucher, un métal, un élastomère, un élastomère alvéolé, un plastique rigide, du polytétrafluoroéthylène, une composition thermofusible contenant un agent d'expansion se décomposant à une
5 température supérieure ou égale à 140°C.

Selon une caractéristique du bouchon obturateur selon ce mode de réalisation, la plaque a une épaisseur comprise entre 0,5 mm et 5 mm et le film a une épaisseur comprise entre 0,3 mm et 3 mm.

10 L'invention englobe également l'utilisation de la composition de l'invention pour la fabrication d'un bouchon pour obturer une ouverture quelconque de tout type de support ou de tout autre type de produit industriel.

15 L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, caractéristiques, et avantages de celle-ci apparaîtront mieux dans la description détaillée qui suit et se réfère aux dessins annexés donnés uniquement à titre d'exemple, et dans lesquels :

20 - la figure 1A est une vue en perspective et côté dessous, d'un bouchon de l'art antérieur ;

- la figure 1B est une vue en élévation de côté de l'obturateur représenté en figure 1A mais en position monté sur le support métallique ;

25 - la figure 2A est une vue de dessous, en perspective d'un autre obturateur selon l'art antérieur comprenant un cordon de colle qui est représenté séparément sur cette figure ;

- la figure 2B est une vue en perspective, de
30 dessous, de l'obturateur de la figure 2A représenté avec le cordon de colle en place sur l'obturateur ;

- la figure 2C est une vue en perspective côté dessus, de l'obturateur représenté en figure 2B monté sur un support métallique ;

5 - la figure 2D est une vue de côté en élévation de l'obturateur visible sur la figure 2C ;

- la figure 3A est une vue de dessous en perspective d'un premier mode de réalisation de l'obturateur selon l'invention ;

10 - la figure 3B est une vue en perspective de côté de l'obturateur représenté en figure 3A monté sur un support métallique ;

- la figure 3C est une vue de côté de l'obturateur de la figure 3B ;

15 - la figure 3D est une vue en élévation de l'obturateur de la figure 3A ;

- la figure 3E est une vue en coupe suivant la ligne IIIIE-IIIIE de la figure 3D ;

- la figure 3F est une vue de dessus de l'obturateur suivant la flèche IIIF de la figure 3E ;

20 - la figure 3G est une vue de dessus d'une variante d'obturateur ;

- la figure 3H est une vue en coupe suivant la ligne IIIH-IIIH de la figure 3G, d'une variante d'obturateur sans patte d'accrochage ;

25 - la figure 4A est une vue en coupe de côté d'une autre variante de l'obturateur de l'invention ;

- la figure 4B est une vue en coupe de côté d'encore une autre variante d'un obturateur de l'invention.

30 - la figure 5 est une photographie illustrant les résultats des tests de tenue en température d'une

composition thermocollante n'entrant pas dans le cadre de l'invention ;

- la figure 6A est une photographie permettant de comparer un obturateur fabriqué avec une composition n'entrant pas dans le cadre de l'invention (échantillon 5B) avec un obturateur fabriqué avec une composition selon l'invention (échantillon 8B), après passage à l'étuve ;

- la figure 6B est une photographie permettant de comparer un obturateur fabriqué à partir d'une composition entrant dans le cadre de l'invention avant et après passage à l'étuve ;

- la figure 7 est une photographie prise de dessus d'un autre obturateur fabriqué à partir d'une autre composition entrant dans le cadre de l'invention et monté sur un support, avant passage et après passage en étuve ;

- la figure 8A est une vue schématique en élévation d'un appareil de test permettant de mesurer l'étanchéité à l'eau d'un obturateur testé en position verticale ;

- la figure 8B représente le même appareil de test pour mesurer l'étanchéité à l'eau d'un obturateur testé en position horizontale ;

- la figure 9 est une vue en élévation et en coupe d'un appareil de test de la résistance au décollement utilisé pour tester les obturateurs ;

- la figure 10A est une vue en plan schématique d'une éprouvette, avant passage en étuve, pour la détermination du retrait de la composition ;

- la figure 10B est une vue en plan schématique d'une éprouvette après passage en étuve, pour la mesure du retrait de la composition ;

- la figure 11A est une vue schématique de côté en coupe d'une éprouvette fabriquée à partir d'une composition thermocollante, montée au-dessus d'une ouverture sur un support métallique, avant passage en
5 étuve ; et

- la figure 11B est une vue en coupe similaire à la figure 11A mais après passage en étuve, pour mesurer la flèche des échantillons testés.

Afin de mieux faire comprendre l'invention, on
10 décrira tout d'abord les obturateurs de l'art antérieur.

En se référant aux figures 1A et 1B, un exemple de réalisation d'un obturateur monomatière de l'art antérieur est constitué d'une seule et même matière plastique et comprend essentiellement une lèvre
15 d'étanchéité 2, un corps 1 et des pattes d'accrochage 3. Le corps 1 a sensiblement le même diamètre que l'ouverture à obturer dans un support de préférence métallique, et les lèvres d'étanchéité 2, comme montré en figure 1B débordent sur le dessus du support métallique 4
20 alors que les pattes d'accrochage 3 vont maintenir le bouchon obturateur en place par accrochage à l'intérieur de l'ouverture et en dessous du support métallique 4.

Comme on l'a déjà dit, un tel obturateur qui n'est maintenu en place que par ses pattes d'accrochage ne
25 présente qu'une très faible étanchéité à l'eau et aux poussières et aucune étanchéité à la pression. En effet, par une simple pression manuelle, le bouchon obturateur sort de l'ouverture à obturer.

Pour résoudre ce problème d'étanchéité, un autre
30 obturateur de l'art antérieur est tel que celui représenté aux figures 2A, 2B, 2C et 2D. Cet obturateur

bi-composants comprend essentiellement un corps 1 en plastique ou en métal ayant sensiblement la forme et les dimensions de l'ouverture à obturer, des lèvres d'étanchéité 2 constituées de la même matière que le corps 1 et ayant des dimensions supérieures à l'ouverture à obturer et comprend des pattes d'accrochage 3 faites du même matériau que le corps 1 et les lèvres d'étanchéité 2.

Comme montré en figure 2A, cet obturateur de l'art antérieur comprend de plus un cordon de colle 5 représenté séparément en figure 2A et représenté en position monté sur l'obturateur en figure 2B. Ce bouchon obturateur avec le cordon de colle monté est ensuite placé sur l'ouverture du support métallique 4 à obturer avec les pattes d'accrochage s'insérant dans l'ouverture et maintenant l'obturateur en position par accrochage sur le dessous du support métallique 4. L'ensemble est ensuite passé dans une étuve à une température provoquant la fusion du cordon de colle qui durcit et adhère au support métallique et au corps de l'obturateur lors du refroidissement qui suit après sortie de l'étuve.

Le cordon de colle est généralement constitué d'un adhésif à fusion, également appelé dans l'art «hot melt» et qui est un adhésif à base d'un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) et de ses dérivés. Comme on l'a déjà dit également, l'étanchéité à l'eau, à la poussière et à la pression de cet obturateur est bonne mais son procédé de fabrication est complexe, pose des problèmes de reproductibilité et nécessite un appareillage spécifique.

Dans cet obturateur de l'art antérieur, le corps 1 peut être composé de métal ou d'une matière plastique.

Lorsque le corps 1 est en plastique, les matières généralement utilisées pour fabriquer ce corps sont de la
5 série du polyamide 66 ou des alliages de polyamide et de polypropylène.

Il est à noter que le coût de fabrication de tels obturateurs bi-composants est élevé.

Par conséquent il existe dans l'art un besoin pour
10 un obturateur constitué d'une matière qui puisse être moulée facilement en toute forme désirée, qui soit flexible de façon à être facilement insérée dans une ouverture à obturer, qui après passage en étuve adhère au support métallique dont une ouverture est à obturer, et
15 sans présenter de déformations à chaud trop importantes et qui adhère à tout type de support, en particulier métallique.

Autrement dit, l'invention vise à fournir une composition thermocollante :

- 20 - qui soit facile à mettre en oeuvre et en forme,
- qui subisse sans aucune altération chimique une première étape de chauffage de 15 à 30 minutes à 140°C et une seconde étape de chauffage de 30 à 45 minutes à 195°C, qui sont les couples temps/températures minimaux
25 et maximaux atteints dans les étuves actuellement utilisées dans l'industrie pour réaliser l'adhésion du bouchon obturateur sur les supports métalliques,
- qui adhère à tout type de support, en particulier métallique après ces cycles de chauffage,
- 30 - qui soit facile à mouler,

- qui ne se déforme pas ou peu après avoir subi un ou plusieurs passages en étuve aux températures et pendant les temps définis ci-dessus, et

- qui après les passages en étuve tels que définis ci-dessus, après avoir été placé au-dessus d'un orifice à obturer, adhère au support, et ne subisse pas de déformations et qui soit étanche à l'eau pendant au moins 1 heure sous une pression minimale de 0,1 bar.

De plus, cette composition thermocollante, une fois moulée en un obturateur et collée sur le support, ne doit pas perdre ses qualités d'adhésion, d'étanchéité à l'eau et à la pression et garder sa forme, même si la température à laquelle est soumis cet obturateur varie de -40°C à +80°C, ce qui représente les conditions d'utilisation envisagées des pièces métalliques comportant les obturateurs de l'invention.

La composition thermocollante selon l'invention est constituée de deux composants, à savoir un mélange adhésif caractérisé par une température de fusion inférieure à la température minimale des étuves utilisées actuellement, c'est-à-dire 140°C et un second composant dit «matière d'armature» caractérisé par un point de fusion supérieur à la température maximale atteignable actuellement dans une étuve, c'est-à-dire 195°C. Le mélange adhésif permettra de coller le bouchon obturateur réalisé à partir de la composition thermocollante de l'invention sur le support métallique comprenant l'ouverture à obturer, afin de maintenir en place l'obturateur et d'assurer l'étanchéité voulue à l'eau, à la poussière et à la pression alors que la matière d'armature permettra de maintenir sensiblement la forme

et les dimensions du bouchon obturateur réalisé avec la composition thermocollante de l'invention, pendant l'opération de fusion de l'adhésif et donc de collage du bouchon obturateur sur le support métallique.

5 Après de nombreux essais sur différentes compositions du type comprenant un adhésif et d'une matière formant armature, on a découvert qu'une composition thermocollante comprenant :

10 - en tant que mélange adhésif soit un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA)-anhydride maléique éventuellement de plus modifié avec du polyéthylène et/ou polypropylène soit un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle modifié pour avoir des fonctions époxy et,

15 - en tant que composant d'armature soit un polyéther bloc amide (PEBA) optionnellement modifié par un copolymère d'éthylène-propylène et/ou un terpolymère d'éthylène propylène diène (EPDM), soit un polyéther bloc ester (COPE),

20 permettait d'obtenir un obturateur ayant toutes les propriétés requises décrites ci-dessus.

25 Dans la composition de l'invention, le mélange adhésif utilisé est le copolymère d'éthylène-acétate de vinyle-anhydride maléique obtenu soit par polymérisation directe des monomères de départ soit par greffage de la quantité voulue d'anhydride maléique sur le copolymère d'éthylène-acétate de vinyle.

 De plus, ce polymère peut être optionnellement modifié avec du polyéthylène ou du polypropylène, eux-mêmes éventuellement greffés anhydride maléique.

30 Pour démontrer les propriétés supérieures de la composition de l'invention par rapport à des compositions

n'entrant pas dans le cadre de l'invention, différents tests ont été effectués.

Ainsi, différentes compositions comprenant différents adhésifs et différents matériaux d'armature
5 tels que montrés au Tableau 1 ci-après ont tout d'abord été testées quant à la déformation à chaud. Ces tests ont été réalisés sur des plaquettes rectangulaires de dimensions, avant test, de 50 mm x 40 mm et d'une épaisseur de 2,0 mm. Tout d'abord, ces plaquettes ont été
10 placées sur une plaque métallique percée. Le trou de la plaque métallique est un oblong de 20 mm x 40 mm, comme montré sur la figure 5.

Des éprouvettes ayant chacune des compositions montrées au Tableau 1 ont été placées chacune sur une
15 plaque percée et passées dans une étuve tout d'abord à basse température c'est-à-dire à 140°C pendant 30 minutes, puis à haute température c'est-à-dire à 195°C pendant 30 minutes qui sont les couples temps/température choisis comme représentatifs de ceux utilisés
20 actuellement.

On a alors évalué visuellement :

- 1) Si après chacun ces cycles de traitement thermique, la composition garde une viscosité suffisante pour ne pas s'écouler à travers la plaque percée ;
- 25 2) Si l'adhésion au support métallique constitué par la plaque percée est suffisante ;
- 3) Si le retrait est acceptable pour la fonction d'obturation voulue (étanchéité maintenue) ;
- 4) Si la flèche de l'éprouvette au travers du trou
30 est acceptable.

La figure 5 est une photographie des résultats de ces tests effectués sur des échantillons dont la composition n'entre pas dans le cadre de l'invention.

Ainsi, on peut constater que ces compositions
5 n'entrant pas dans le cadre de l'invention ne permettent pas d'obtenir lors d'un passage en étuve à 195°C pendant 30 minutes, la fonction d'obturation voulue puisque tous les échantillons ont fondu et sont passés au travers de l'oblong de la plaque percée.

10 Le rapport en poids de l'adhésif au composant d'armature était pour chacun de ces échantillons de 25 :75.

Les différents adhésifs testés sont :

A : Copolymère d'éthylène-acétate de vinyle, noté
15 EVA dans le Tableau 1.

B : Copolymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique, noté B dans le Tableau 1. Cet adhésif est celui sélectionné dans l'invention, car c'est celui avec lequel les meilleurs résultats sont obtenus
20 lorsqu'utilisé avec les compositions d'armature sélectionnées dans l'invention, comme prouvé par les résultats des différents tests qui seront explicités dans ce qui suit.

C : Copolymère d'éthylène-ester acrylique.

25 D : Terpolymère d'éthylène-ester acrylique-anhydride maléique.

Différents composants d'armature ont également été testés en mélange avec chacun des additifs ci-dessus. Ces composants d'armature sont les suivants :

30 1 : Polyamide 6, noté PA 6 dans le Tableau 1.

2. Polyamide 66, noté PA 66 dans le Tableau 1.

3. Polyamide 11, noté PA11 dans le Tableau 1.

4. Polyéther bloc amide, noté PEBA dans le Tableau 1. C'est un des composants d'armature sélectionné dans la composition de l'invention.

5 5. Alliage de polyamide et de polypropylène noté alliage PA/PP dans le Tableau 1.

6. Polyoxyméthylène noté POM dans le Tableau 1.

7. Mélange de propylène et d'un terpolymère d'éthylène propylène diène, noté PP/EPDM dans le Tableau
10 1.

8. Polyéther bloc ester noté COPE dans le Tableau 1. Ce composant d'armature est un de ceux sélectionnés pour la composition de l'invention.

9. Terpolymère d'acrylonitrile-butadiène-styrène,
15 noté ABS dans le Tableau 1.

Chacune des compositions testées a été référencée par un chiffre suivi d'une lettre majuscule. Le chiffre correspond à la nature du composant d'armature tel qu'identifié ci-dessus et la lettre majuscule correspond
20 à l'adhésif tel qu'identifié ci-dessus.

Ainsi, l'échantillon 1A est un échantillon préparé à partir d'une composition comprenant 75 % en poids d'un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle et 25 % en poids de polyamide 6 et l'échantillon 4D correspond à une
25 composition comprenant 75 % en poids d'un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique en tant qu'adhésif et 25 % en poids de polyéther bloc amide en tant que composant d'armature.

Ces références sont utilisées tout au long de la
30 description qui suit et dans les tableaux qui suivent et représentent toujours les mêmes compositions.

Le Tableau 1 ci-après montre chacune des compositions ainsi testées.

TABLEAU 1

Adhésif armature	EVA A	EVA modifié anhydride maléique, B	Copolymère éthylène-ester acrylique, C	Terpolymère éthylène-ester acrylique-anhydride maléique, D
PA 6	1A	1B	1C	1D
PA 66	2A	2B	2C	2D
PA 11	3A	3B	3C	3D
PEBA	4A	4B	4C	4D
Alliage PA/PP	5A	5B	5C	5D
POM	6A	6B	6C	6D
PP/EPDM	7A	7B	7C	7D
COPE	8A	8B	8C	8D
ABS	9A	9B	9C	9D

Les résultats des observations visuelles effectuées sur chacun des échantillons montrés au Tableau 1 après passage à l'étuve 30 minutes à 140°C, puis passage 30 minutes à 195°C sont regroupés au Tableau 2 ci-après.

TABLEAU 2

Echantillon	après 30 minutes à 140°C						après 30 minutes à 195°C			
	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations
1A	non	mauvaise	moyen	non mesurée	pas étanche	non	bonne	faible	acceptable	jaunit
1B	non	acceptable	moyen			non	bonne	faible	"	jaunit
1C	non	acceptable	moyen	non mesurée		non	bonne	faible	"	jaunit
1D	non	mauvaise	fort	non mesurée	pas étanche	non	bonne	fort	"	jaunit
2A	non	acceptable	faible	non mesurée		non	bonne	faible	"	
2B	non	acceptable	fort	non mesurée		non	bonne	fort	"	
2C	non	acceptable	faible	non mesurée		non	bonne	faible	"	

TABLEAU 2 (SUITE 1)

Echantillon	après 30 minutes à 140°C					après 30 minutes à 195°C				
	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations
2D	non	acceptable	moyen	non mesurée		non	bonne	fort		
3A	non	acceptable	faible	non mesurée		oui	non	mesu	rables	
3B	non	acceptable	faible	non mesurée		oui	non	mesu	rables	
3C	non	acceptable	faible	non mesurée		oui	non	mesu	rables	
3D	non	acceptable	faible	non mesurée		oui	non	mesu	rables	

TABLEAU 2 (SUITE 2)

après 30 minutes à 140°C						après 30 minutes à 195°C				
Echantillon	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations
4A	non	acceptable	fort		pas de changement de couleur	non	bonne	très faible	importante	couleur jaune
4B	non	acceptable	faible		pas de changement de couleur	non	bonne	faible	acceptable	couleur jaune
4C	non	acceptable	faible		pas de changement de couleur	non	bonne	faible	acceptable	couleur jaune
4D	non	acceptable	fort		pas de changement de couleur	non	bonne	fort	faible	couleur jaune
5A	non	acceptable	faible	acceptable	pas de changement de couleur	non	bonne	faible	acceptable	rosé

TABLEAU 2 (SUITE 3)

Echantillon	après 30 minutes à 140°C					après 30 minutes à 195°C				
	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations
5B	non	acceptable	faible	acceptable	pas de changement de couleur	non	bonne	faible	importante	rosé
5C	non	acceptable	fort	importante	pas de changement de couleur	non	bonne	fort	importante	rosé
5D	non	acceptable	fort	importante	pas de changement de couleur	non	bonne	moyen	faible	rosé
6A	non	acceptable	aucun	nulle		oui	non	mesu	raibles	
6B	non	acceptable	aucun	nulle		oui	non	mesu	raibles	
6C	non	acceptable	aucun	nulle		oui	non	mesu	raibles	

TABLEAU 2 (SUITE 4)

Echantillon	après 30 minutes à 140°C					après 30 minutes à 195°C				
	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations
6D	non	acceptable	aucun	nulle		oui	non	mesu	rables	
7A	oui					oui	non	mesu	ré	
7B	non	acceptable	moyen	importante		oui	non	mesu	ré	
7C	oui					oui	non	mesu	ré	
7D	oui			"		oui	non	mesu	ré	
8A	non	nulle				non	acceptable	très faible	nulle	
8B	non	acceptable	très faible	nulle		non	acceptable	très faible	nulle	

TABLEAU 2 (SUITE 5)

Echantillon	après 30 minutes à 140°C					après 30 minutes à 195°C					Autres observations
	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations	
8C	non	nulle	très faible	nulle		non	acceptable	très faible	nulle		
8D	non	acceptable	très faible	nulle		non	acceptable	très faible	nulle		
9A	non	acceptable	moyen	très importante		oui	non	mesuré			
9B	non	acceptable	fort	moyenne		oui	non	mesuré			
9C	non	acceptable	fort	moyenne		oui	non	mesuré			
9D	non	acceptable	fort	moyenne		oui	non	mesuré			

5

Comme on peut le voir à partir du Tableau 2, les compositions dans lesquelles le matériau d'armature est du polyamide 11, un mélange de polypropylène et d'un terpolymère d'éthylène-propylène-diène ou de l'acrylonitrile-butadiène-styrène ne sont pas utilisables car elles fondent lors du passage à l'étuve soit à basse, soit à haute température.

Les mesures de retrait n'ont donc été effectuées que sur les échantillons restants c'est-à-dire les échantillons dans lesquels l'armature était soit du PA 6 (série 1A à 1D), soit du PA 66 (série 2A à 2D) soit du PEBA (série 4A à 4D), soit un mélange de polyamide et de polypropylène (série 5A à 5D) soit du COPE (série 8A à 8D).

Sur ces échantillons, on mesure en réalité le post-retrait comme montré aux figures 10A et 10B. Le post-retrait est la différence entre les dimensions de la pièce injectée refroidie à température ambiante et les dimensions de cette pièce après un recuit à une température donnée pendant un certain temps. Ici, les plaquettes moulées mesurent 50 mm x 40 mm et ont une épaisseur de 2 mm ce qui signifie que sur la figure 10A, $Y = 40$ mm et $X = 50$ mm. En mesurant ensuite les dimensions Y' et X' comme indiqué en figure 10B, le retrait est représenté par la formule :

$$\text{retrait} = \Delta X = X - X' \text{ et } \Delta Y = Y - Y'.$$

Les mesures de retrait sont effectuées uniquement sur les plaquettes ayant subi le cycle appelé haute température c'est-à-dire un chauffage en étuve de 30 mn à 195°C car c'est pendant ce cycle que l'on enregistre les déformations les plus importantes.

Les résultats de ces mesures de retrait sont reportés ci-après dans le Tableau 3.

Les mesures du retrait n'ont pas été effectuées sur les échantillons dont le composant formant armature était du polyamide 11 (série 3A à 3D) car les plaquettes ont coulé au travers du poinçonnage. Elles n'ont pas été effectuées non plus sur les plaquettes dont l'armature était du POM car ces plaquettes ont coulé au travers du poinçonnage. De la même façon, ces mesures n'ont pas été effectuées lorsque l'armature était un mélange de polypropylène et d'un terpolymère d'éthylène-propylène-diène, pour les mêmes raisons. Egalement, ces mesures n'ont pas été effectuées sur les échantillons dans lesquels l'armature était de l'acrylonitrile-butadiène styrène, pour les mêmes raisons.

Les résultats des mesures de retrait obtenus sur les échantillons restants après passage à l'étuve 30 mn à 195°C sont reportés au Tableau 3 ci-après.

20

TABLEAU 3

ARMATURE : PA 6					
	X' en mm	Y' en mm	ΔX en mm	ΔY en mm	Som Δ en mm
1A	39,40	49,22	0,60	0,78	1,38
1B	39,40	49,05	0,60	0,95	1,55
1C	37,75	48,65	2,25	1,35	3,60
1D	31,41	41,22	8,59	8,78	17,37
ARMATURE : PA 66					
	X' en mm	Y' en mm	ΔX en mm	ΔY en mm	Som Δ en mm
2A	40,00	49,40	0,00	0,60	0,60
2B	38,73	48,34	1,27	1,66	2,93
2C	39,80	47,82	0,2	2,18	2,38
2D	34,12	42,32	5,88	7,68	13,56

ARMATURE : PEBA					
	X' en mm	Y' en mm	ΔX en mm	ΔY en mm	Som Δ en mm
4A	37,90	48,17	2,10	1,83	3,93
4B	39,55	49,84	0,45	0,16	0,61
4C	35,23	43,94	4,77	6,06	10,83
4D	33,02	41,00	6,98	9,00	15,98

TABLEAU 3 (SUITE)

ARMATURE : alliage PA/PP					
	X' en mm	Y' en mm	ΔX en mm	ΔY en mm	Som Δ en mm
5A	35,42	46,41	4,58	3,59	8,17
5B	35,02	44,18	4,95	5,82	10,77
5C	31,18	41,02	8,82	8,98	17,80
5D	34,40	44,23	5,60	5,77	11,37
ARMATURE : COPE (polyéther bloc ester)					
	X' en mm	Y' en mm	ΔX en mm	ΔY en mm	Som Δ en mm
8A	36,26	47,95	3,74	2,05	5,79
8B	35,09	43,52	4,91	6,48	11,39
8C	35,72	44,63	4,28	5,37	9,65
8D	35,87	45,55	4,13	4,45	8,58

5 Des mesures de la flèche ont également été effectuées sur ces mêmes échantillons.

La flèche a été mesurée comme montré aux figures 11A et 11B.

Ainsi une éprouvette échantillon notée A fabriquée
 10 à partir d'une des compositions testées est placée sur un support métallique 4 et l'ensemble est passé à l'étuve. La figure 11A montre l'éprouvette A sur le support 4 avant passage à l'étuve et la figure 11B montre la même éprouvette A sur le support 4, après passage à l'étuve.

15 La flèche correspond à la valeur Z représentée en figure 11B.

Les résultats, en mm, de cette mesure de flèche, sur les échantillons sont reportés au Tableau 4 ci-après dans lequel «B.T.» signifie un passage à l'étuve à basse
 20 température c'est-à-dire 30 mn à 140°C, «H.T.» signifie passage à l'étuve à haute température c'est-à-dire 30 mn à 195°C, «+ flèche» représente la somme des flèches

«B.T.» et «H.T.», et «+ famille» signifie la somme des «+ flèche» par famille d'armature.

TABLEAU 4

ARMATURE : PA 6				
	B.T.	H.T.	«+ flèche »	«+ famille »
1A	0,51	0,69	1,20	11,09
1B	1,26	2,91	4,17	
1C	0,00	1,63	1,63	
1D	2,02	2,07	4,09	
ARMATURE : PA 66				
	B.T.	H.T.	«+ flèche »	«+ famille »
2A	0,72	1,06	1,78	23,03
2B	3,15	6,64	9,79	
2C	1,01	1,21	2,22	
2D	3,37	5,87	9,24	
ARMATURE : PEBA				
	B.T.	H.T.	«+ flèche »	«+ famille »
4A	2,53	0,51	3,04	6,92
4B	0,00	1,26	1,26	
4C	0,00	0,00	0,00	
4D	0,6	2,02	2,62	
ARMATURE : alliage PA/PP				
	B.T.	H.T.	«+ flèche »	«+ famille »
5A	0,87	3,82	4,69	20,92
5B	0,56	2,1	2,66	
5C	2,98	3,59	6,57	
5D	4,86	2,14	7,00	
ARMATURE : COPE (polyéther bloc ester)				
	B.T.	H.T.	«+ flèche »	«+ famille »
8A	0,00	0,56	0,56	0,56
8B	0,00	0,00	0,00	
8C	0,00	0,00	0,00	
8D	0,00	0,00	0,00	

On peut voir à partir des résultats des Tableaux 3 et 4 que seules les compositions dans lesquelles l'armature est soit du PEBA (polyéther bloc amide) ou du

COPE (polyéther bloc ester) présentent les qualités requises en termes à la fois de retrait et de flèche c'est-à-dire en termes de déformations à chaud.

Cependant, dans la famille dans laquelle l'armature est du PEBA, lorsque l'adhésif est un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle, la flèche est trop importante. De la même façon, lorsque l'adhésif est un
5 terpolymère d'éthylène-ester acrylique-anhydride maléique, le retrait est trop important pour être satisfaisant.

Egalement, on voit à partir des Tableaux 1 à 4 qui précèdent qu'avec les compositions dans lesquelles
10 l'armature est du COPE et l'adhésif un copolymère d'acétate de vinyle ou un copolymère d'éthylène-ester acrylique, il n'y a pas d'adhésion à un support métallique.

En conclusion, les seules compositions présentant
15 les propriétés requises en termes de tenue en température, retrait, adhésion et flèche sont les échantillons dont les compositions sont les compositions suivantes : 4B, 4C, 8B et 8D, c'est-à-dire des compositions comprenant en tant qu'adhésif un copolymère
20 d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique ou un copolymère d'éthylène-ester acrylique ou un terpolymère d'éthylène-ester acrylique anhydride maléique et, en tant que composant d'armature, soit un polyéther bloc ester (COPE) soit un polyéther bloc amide (PEBA).

25 Cependant, pour être utilisables pour la fabrication d'un bouchon obturateur de l'invention, ces compositions doivent également avoir les propriétés additionnelles et indispensables suivantes : aptitude au

moulage en une forme quelconque, étanchéité à l'eau et à la pression et conservation de toutes les propriétés ci-dessus dans un intervalle de température de -40° à +80°C.

Les quatre compositions 4B, 4C, 8B et 8D pouvaient
5 être moulées par des méthodes connues dans l'art mais seules les compositions 4B et 8B présentaient une déformation à chaud acceptable lorsque moulées en des obturateurs.

Le test suivant a donc été réalisé pour attester de
10 la supériorité de ces compositions 4B et 8B. Ainsi, ces obturateurs ont été obtenus par moulage à un diamètre d'obturation de 40 mm. Un obturateur fabriqué à partir de chacune des compositions 4C, 4D, 8B et 8D a été réalisé.

Ces obturateurs échantillons ont été placés sur des
15 plaques métalliques représentatives des supports métalliques sur lesquels ils seront de préférence appliqués. Ces supports métalliques peuvent avoir subi ou non un traitement de surface, par exemple anti-corrosion, comme un revêtement de cataphorèse.

20 Comme on le voit en figure 3D, un tel obturateur mono-matière est un obturateur comportant des pattes d'accrochage 3 et des lèvres d'étanchéité 2.

Sur la figure 3E, qui est une vue en coupe selon l'axe IIIIE-IIIIE de la figure 3D, on peut également voir
25 le corps 1 qui est fait de la même matière que les pattes d'accrochage 3 et les lèvres d'étanchéité 2.

La figure 3F représente une vue de dessus de l'obturateur représenté en figure 3D et 3E.

La figure 6B, montre l'obturateur fabriqué à partir
30 de la composition 8B monté sur une plaque percée c'est-à-dire avant passage à l'étuve alors que la figure 6A

montre ce même obturateur après passage à l'étuve. Comme on peut le voir, la déformation et le changement de couleur sont faibles.

En comparaison, un échantillon de la composition 5D est également montré sur la figure 6A. Cet échantillon présente une forte déformation et un fort changement de couleur.

Ensuite, chacun des quatre échantillons cités ci-dessus a été placé sur une plaque percée ronde comme montré en figure 7 sous la dénomination «pièce avant passage en étuve».

Chacun de ces échantillons a ensuite été passé à l'étuve à haute température c'est-à-dire 30 mn à 195°C.

Comme on le voit en figure 7, l'échantillon 4B présente peu de déformation après un tel cycle de température.

Chacun des échantillons 4B, 4C, 8B et 8D a été traité de la même façon et après refroidissement, les flèches sur chacun de ces échantillons ont été mesurées.

Les résultats de ces mesures sont reportés au Tableau 5 ci-après.

TABLEAU 5

ECHANTILLON	FLECHE
4B	0,00 mm
4C	11,32 mm
8D	12,09 mm
8D	9,36 mm

25

Un essai d'étanchéité à l'eau est ensuite réalisé sur chacun de ces échantillons passé en étuve à haute température.

Cet essai d'étanchéité à l'eau a été réalisé comme montré en figures 8A et 8B c'est-à-dire d'abord avec l'obturateur en position verticale puis avec l'obturateur en position horizontale.

5 Dans ce test on soumet, en position verticale puis en position horizontale, l'obturateur noté A aux figures 8A et 8B, à une pression hydrostatique de 0,1 bar pendant 1 heure afin d'observer l'existence éventuelle de fuites.

10 Sur les figures 8A et 8B, l'obturateur monté sur le support est noté A, le support est noté B, la cuve contenant l'eau et permettant d'appliquer une pression hydrostatique de 0,1 bar est notée C. La référence D représente un raccord flexible amenant l'eau dans la cuve C, la référence E représente un tube en verre et la
15 référence F représente une colonne d'eau de 100 cm de hauteur permettant d'obtenir la pression de 0,1 bar dans la cuve C.

Pour être utilisable pour les buts de l'invention, l'obturateur ne doit pas présenter de fuite après avoir
20 été exposé pendant 1 heure au minimum sous une pression hydrostatique de 0,1 bar.

Seuls les échantillons 4B et 8B c'est-à-dire fabriqués à partir des compositions de l'invention ont passé avec succès ce test.

25 Enfin, comme on l'a dit au départ, il faut que l'obturateur selon l'invention adhère à son support, de préférence métallique.

Dans ce but, et pour démontrer encore la supériorité de la composition de l'invention, les
30 résistances au décollement d'obturateurs obtenus à partir des compositions 4B et 8B selon l'invention et celles

d'obturateurs obtenus à partir de compositions n'entrant pas dans le cadre de l'invention ont été mesurées, après passage en étuve à haute température de ces obturateurs montés sur une plaque métallique. Ces tests sont effectués à température ambiante sur l'appareil montré en figure 9.

Comme représenté en figure 9, une tige cylindrique de poinçonnement G d'un diamètre de 10 mm est fixée à l'un des plateaux de la machine de compression de manière que l'axe de la tige soit perpendiculaire au plan des obturateurs A constitués des différentes compositions testées.

L'obturateur est une plaque de 50 mm x 40 mm, d'une épaisseur de 2 mm ayant subi un cycle en étuve soit à basse température soit à haute température.

L'obturateur est maintenu par le porte-éprouvette noté H en figure 9. Il s'agit d'une plaque en acier comportant un poinçonnage oblong de 40 mm x 20 mm. L'épaisseur du porte éprouvette est de 1 mm.

On mesure la force nécessaire pour décoller l'obturateur A du porte-éprouvette H.

Ces essais ont été effectués sur chacun des échantillons de la série 1A à 1D, de la série 2A à 2D, de la série 4A à 4D, de la série 5A à 5D et de la série 8A à 8D.

Les résultats de ces tests sont reportés au Tableau 6 ci-après.

Dans ce Tableau «B.T» signifie un cycle thermique en étuve à basse température c'est-à-dire 30 mn à 140°C et «H.T.» signifie un cycle à haute température dans l'étuve c'est-à-dire un passage de 30 minutes à 195°C et

la valeur numérique reportée représente la force
nécessaire pour décoller l'obturateur A.

TABLEAU 6

ECHANTILLON	FORCE APRES B.T.	FORCE APRES H.T.
1A	---	6,5 daN
1B	30 daN	45 daN
1C	1 daN	5 daN
1D	---	10 daN
2A	3,5 daN	8,5 daN
2B	>40 daN	>40 daN
2C	1,5 daN	3 daN
2D	5 daN	9 daN
4A	3 daN	9 daN
4B	5,5 daN	15 daN
4C	0,5 daN	6 daN
4D	6,5 daN	13 daN
5A	12 daN	20 daN
5B	13 daN	25 daN
5C	11 daN	4 daN
5D	4 daN	4,5 daN
8A	---	3,5 daN
8B	14 daN	24 daN
8C	---	4 daN
8D	8 daN	20 daN

On voit à partir des résultats reportés au Tableau 6 pris en combinaison avec les résultats reportés au Tableaux 1 à 5 que les compositions 4B et 8B sont les seules possédant toutes les propriétés requises. La
5 déformation à chaud (retrait, flèche) étant un critère très important, la composition préférée de l'invention est la composition 4B.

L'échantillon 4B correspond à une composition comprenant 75 % en poids d'un composant adhésif qui est
10 un polymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique, comprenant 14 % en poids d'unités acétate de vinyle, entre 0,5 % et 1 % en poids d'anhydride maléique, le reste étant de l'éthylène, et 25 % en poids d'un polyéther bloc amide dont les blocs amide sont du Nylon®
15 6, c'est-à-dire du polyamide 6 obtenu par condensation d' ϵ -caprolactame, et dont les segments éther sont à base d'éthylène glycol avec un peu de propylène glycol.

L'échantillon 8B correspond à un obturateur fabriqué à partir d'une composition contenant 75 % en
20 poids d'un adhésif qui est le même polymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique que ci-dessus, et 25 % en poids d'un composant d'armature qui est un polyéther bloc ester dont la partie ester est constituée de polybutylène téréphtalate et dont la partie
25 éther est constituée de motifs éthylène glycol.

Dans cette composition, le composant adhésif a une température de fusion de 95°C et le composant formant armature a une température de fusion de 207°C.

Ainsi, cette composition commençait à présenter une
30 adhésion acceptable dès un passage en étuve à 100°C mais au détriment d'un allongement du temps de séjour à 1h. De

la même façon, le bouchon obturateur fait à partir de cette composition gardait sa forme après un passage en étuve à 200°C pendant 15 mn.

Des essais ont été réalisés également avec une composition contenant toujours en tant qu'adhésif le même polymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique et où le composant d'armature était le même polyéther bloc amide que dans la composition 4B mais modifié par un copolymère d'éthylène-propylène.

L'essai a également été réalisé avec en tant qu'adhésif le même polymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique et le polyéther bloc amide utilisé pour l'échantillon 4B mais en mélange avec un terpolymère d'éthylène-propylène diène. Les résultats étaient également excellents.

De la même façon, des essais ont été réalisés avec en tant qu'adhésif le même polymère d'éthylène acétate de vinyle greffé anhydride maléique mais de plus modifié par un greffage de polyéthylène ou de polypropylène et un composant d'armature soit composé de PEBA, soit de COPE. Les résultats obtenus étaient également excellents.

On a aussi réalisé des essais avec, en tant qu'adhésif, un polymère d'éthylène-acétate de vinyle-anhydride maléique obtenu par polymérisation directe des monomères constitutants et en tant que composant d'armature soit du PEBA, soit du COPE. Les résultats obtenus étaient également excellents.

Par ailleurs, on a fait varier les proportions relatives d'acétate de vinyle, d'éthylène et d'anhydride maléique du composant adhésif. On alors constaté que les propriétés de la composition de l'invention étaient

toujours bonnes lorsque le composant adhésif contenaient entre 0,5 % et 40 % en poids d'unités acétate de vinyle et entre 0,5 % et 15 % en poids d'anhydride maléique, le reste étant de l'éthylène. Elles étaient cependant
5 légèrement meilleures lorsque le composant adhésif contenait entre 5 et 25 % en poids d'unités acétate de vinyle et entre 0,5 et 10 % en poids d'anhydride maléique, le reste étant de l'éthylène.

En dehors des limites inférieure et supérieure de
10 poids, en chacun des composants, indiquées ci-dessus, les propriétés d'adhésion et de maintien de la forme, de la pièce fabriquée, étaient perdues.

Cependant, l'adhésif préféré reste l'adhésif décrit pour les compositions 4B et 8B.

15 On a également réalisé des essais avec un composant adhésif constitué d'un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle non greffé ou copolymérisé avec de l'anhydride maléique mais modifié, à la place, pour contenir des fonctions époxy. Les résultats étaient également bons.
20 Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque les fonctions époxy étaient fournies par du méthacrylate de glycidyle ou un acide acrylique ou un acide méthacrylique. De préférence, dans ce cas on utilisera du méthacrylate de glycidyle en une quantité de 1 à 10 % en
25 poids.

Cependant, dans la composition toute préférée de l'invention, l'adhésif est un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique ayant une teneur en poids en unités acétate de vinyle de 14% et une
30 teneur en poids en anhydride maléique de 0,5 % à 1 %, le reste étant de l'éthylène et le polyéther bloc amide

préféré utilisé dans l'invention est un polyéther bloc amide dans lequel les blocs amide sont constitués de polyamide 6 et les segments éther sont à base d'éthylène glycol et/ou de propylène glycol.

5 Lorsqu'utilisé en mélange avec le terpolymère d'éthylène-propylène-diène, le diène préféré est le butadiène.

Enfin, lorsque le composant d'armature est un polyéther bloc ester comme dans la composition 8B, la
10 partie ester est de préférence constituée par du poly(butylène téréphtalate). (PBTP) dont la partie éther est constituée de motifs éthylène glycol et/ou propylène glycol.

De la même façon, d'excellents résultats ont été
15 obtenus lorsque le rapport en poids du composant adhésif au composant d'armature variait de 80 :20 à 50 :50 bien que le rapport préféré en poids, lorsque le composant d'armature est du PEBA ou un mélange de PEBA avec un autre composant tel que défini ci-dessus soit de 75 :25.

20 En revanche, lorsque le composant d'armature est un polyéther bloc ester dont la partie ester est constituée par du polybutylène téréphtalate (PBTP) et dont la partie éther est constituée de motifs éthylène glycol et/ou propylène glycol, le rapport préféré en poids du
25 composant adhésif au composant d'armature est de 60 :40.

Ainsi, une composition telle que définie ci-dessus présente d'excellentes qualités de tenue en température, d'étanchéité à la pression, et d'adhésion sur tout support métallique. La composition de l'invention peut
30  galement contenir tout additif nécessaire lui conférant d'autres propriétés.

De tels additifs sont bien connus dans l'art et à titre d'exemple, on peut citer : les résines dites «tackifiantes» c'est-à-dire conférant un collant au toucher, des agents ignifugeants, des matériaux de
5 renforcement, des charges faisant volume ou anti-statiques ou fongicides, des anti-oxydants, des stabilisants contre la décomposition à la lumière ou la chaleur, ou des colorants.

Les additifs peuvent être ajoutés seuls ou en
10 mélange de plusieurs.

Ils sont ajoutés habituellement en des quantités variant entre environ 0,03 % et 5 % en poids, mais toute quantité conférant les propriétés supplémentaires
15 désirées à la composition de l'invention, sans affecter de manière nocive ses propriétés remarquables, pourra être utilisée.

Parmi les agents ignifugeants préférés, on citera les agents ignifugeants du type halogène, tels que le tétrabromobenzène, les dérivés du phosphate tels que des
20 phosphates de chloroalkyle; l'alumine hydratée ou l'oxyde de magnésium hydraté.

En tant que matériau de renforcement utilisé dans l'invention on peut utiliser des fibres, des paillettes ou des billes de verre, de carbone ou de mica. Les
25 charges préférées sont le talc, la craie, et la silice.

Parmi les résines tackifiantes préférées, on peut citer des résines du type terpène phénolique dont l'ajout confère un collant au toucher à froid ou à chaud.

Comme on le verra dans ce qui suit, une résine
30 tackifiante préférée est une résine conférant un collant au toucher à froid, du type ester glycolique.

Plus particulièrement, une résine préférée et particulièrement avantageuse est une résine du type ester d'éthylène glycol ou ester de propylène glycol.

Un dérivé de la colophane estérifiée par l'éthylène glycol ou le propylène glycol est encore plus particulièrement préféré.

La composition de l'invention peut donc être avantageusement utilisée pour la fabrication d'obturateurs pour obturer une ouverture quelconque dans tout type de support et en particulier métallique et de réaliser l'étanchéité à l'eau, à la pression et à la poussière de cet obturateur.

Cet obturateur peut être tel que représenté aux figures 3A à 3F déjà discutées.

Cependant, cet obturateur peut également être tel que représenté aux figures 3G et 3H c'est-à-dire sans patte d'accrochage mais avec une rainure 6 pratiquée dans le corps 1 de l'obturateur pour le maintenir en place dans l'ouverture.

Cependant, le bouchon obturateur fabriqué à partir de la composition de l'invention étant flexible, la présence de pattes d'accrochage ou la présence d'une rainure n'est pas nécessaire car le bouchon obturateur de l'invention peut obturer l'ouverture et être maintenu en place, avant passage en étuve par encastrément élastique dans l'ouverture.

Ces deux types d'obturateurs représentés aux figures 3A à 3H peuvent être réalisés par moulage par injection de la composition de l'invention.

La composition de l'invention pourra être utilisée pour ce moulage par injection soit par injection

simultanée, en les proportions voulues, de pastilles du composant adhésif et de pastilles du composant formant armature et des additifs souhaités, soit par d'abord mélange intime de tous ces composants, fusion et remise
5 en pastilles de la composition formée puis injection de la composition ainsi formée.

Un autre mode de réalisation du bouchon obturateur de l'invention est représenté aux figures 4A et 4B.

Comme on le voit sur ces figures, le bouchon
10 obturateur de l'invention de l'invention est composé d'une simple plaque 7 ayant des dimensions supérieures à l'ouverture à obturer, plaque 7 revêtue sur au moins une de ses faces d'un film 8 composé de la composition de l'invention contenant une résine collante au toucher à
15 froid, telle qu'une résine du type ester glycolique, de préférence ester d'éthylène glycol ou ester de propylène glycol.

De préférence, la résine collante au toucher à froid sera présente en des quantités comprises entre
20 0,2 % à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux car le film 8 a alors un collant à froid et ainsi assure l'auto-maintien du bouchon obturateur sur le
25 support 4 comportant l'ouverture à obturer, avant passage à l'étuve.

Ce film 8 aura de préférence une épaisseur comprise entre 0,3 mm et 3 mm.

La plaque 7 ayant sur au moins une de ses faces ce
30 film 8 pourra également avoir une faible épaisseur telle que de 0,5mm à 5 mm.

Ainsi, ce mode de réalisation de l'invention présente deux avantages supplémentaires, le premier étant que le bouchon obturateur ainsi réalisé s'adaptera à la forme de son support 4 en raison de sa souplesse et le
5 second étant que le bouchon obturateur ainsi réalisé occupera un faible volume par rapport à un obturateur classique.

La plaque 7 sur laquelle est apposé le film 8 fait de la composition de l'invention contenant une résine
10 conférant un collant au toucher à froid pourra être constituée de tout matériau voulu à condition qu'il ne se décompose pas ou ne fonde pas ou ne devienne pas trop visqueux aux températures définies ci-dessus de passage en étuve.

15 Ainsi, elle pourra être constituée d'une composition de l'invention contenant ou non des résines tackifiantes.

Elle pourra également être constituée de matériaux spécifiques conférant des propriétés spécifiques au
20 bouchon obturateur de l'invention.

Par exemple, la plaque 7 pourra être une plaque métallique lorsque des propriétés électriques sont recherchées.

Elle pourra être en élastomère, ce qui confèrera
25 des propriétés de filtration acoustique améliorées au bouchon obturateur de l'invention, en particulier lorsqu'on utilisera un élastomère alvéolaire. Dans ce cas, le bouchon obturateur aura également des propriétés de friction améliorées, c'est-à-dire que le glissement
30 sera réduit.

Si l'on veut au contraire augmenter les propriétés de glissement du bouchon obturateur, on utilisera alors une plaque 7 composée de polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Si on veut augmenter la rigidité du bouchon obturateur de l'invention, on utilisera une plaque 7 faite d'un plastique rigide du type polyamide ou alliage de polyamide et polypropylène, par exemple.

La plaque 7 pourra être également composée d'une composition thermofusible contenant un agent s'expansant à chaud, de préférence à une température égale à la température minimale des étuves actuellement utilisées, c'est-à-dire de 140°C, ce type de bouchon obturateur pourra être réalisé par exemple par co-extrusion de la plaque 7 et du film 8.

Dans tous les cas, après passage à l'étuve, l'adhésion est réalisée grâce à la fusion du composant adhésif et à son durcissement ultérieur.

Le bouchon obturateur de l'invention conservera une forme acceptable comme montré sur la figure 7 grâce au composant formant armature, après ce passage à l'étuve.

Bien que l'invention ait été décrite en référence à des exemples de réalisation du bouchon de forme cylindrique obturateur, celle-ci n'est nullement limitée à ces exemples. Ainsi, en raison des excellentes propriétés d'aptitude au moulage de la composition de l'invention, le bouchon obturateur pourra prendre toute autre forme que celle cylindrique décrite ici.

De plus, la composition thermocollante de l'invention pourra être, à l'évidence, utilisée pour la fabrication de toute autre pièce qu'un bouchon obturateur et pour d'autres usages, par exemple comme pour la

fabrication de films d'emballage alimentaire ou pour réaliser l'isolation acoustique de pièces ne comportant pas d'ouverture.

5 De la même façon, les couples temps/température donnés ici sont ceux utilisés actuellement, mais, comme on l'a déjà indiqué, ces couples pourront être modifiés, tant que les propriétés d'adhésion et de conservation de la forme des pièces fabriquées à partir des compositions de l'invention seront gardées.

10 C'est dire que la composition de l'invention peut avoir de nombreuses applications qui apparaîtraient aisément à l'homme de spécialisation ordinaire dans l'art.

REVENDICATIONS

1. Composition thermocollante du type comprenant un composant adhésif et un composant formant armature caractérisée en ce que :

a) le composant adhésif est choisi parmi

5 - un polymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) - anhydride maléique, optionnellement modifié avec polyéthylène ou polypropylène, et

 - un polymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) modifié pour avoir des fonctions époxy, et

10 b) le composant formant armature est choisi parmi

 - un polyéther bloc ester (COPE) et,

 - un polyéther bloc amine (PEBA) optionnellement en mélange avec un copolymère d'éthylène-propylène, ledit copolymère d'éthylène-propylène pouvant être remplacé en
15 totalité ou en partie par un terpolymère d'éthylène-propylène-diène (EPDM).

2. Composition thermocollante selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polymère d'éthylène-acétate de vinyle-anhydride maléique contient
20 entre 0,5 % et 40 % en poids d'unités acétate de vinyle et entre 0,05 % et 15 % en poids d'anhydride maléique, le reste étant de l'éthylène.

3. Composition thermocollante selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit
25 copolymère d'éthylène-acétate de vinyle-anhydride maléique contient entre 5 % et 25 % en poids d'unités acétate de vinyle et entre 0,5 % et 10 % en poids d'anhydride maléique, le reste étant de l'éthylène.

4. Composition thermocollante selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit copolymère d'éthylène-acétate de vinyle-anhydride maléique contient 14 % en poids d'unités acétate de vinyle et entre 0,5 % et 1 % en poids d'anhydride maléique, le reste étant de l'éthylène.

5. Composition thermocollante selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que ledit polymère d'éthylène-acétate de vinyle-anhydride maléique est un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique.

6. Composition thermocollante selon la revendication 1, caractérisée en ce que dans ledit polymère d'éthylène-acétate de vinyle modifié pour avoir des fonctions époxy, les fonctions époxy sont amenées par du méthacrylate de glycidyle ou un acide acrylique ou acide méthacrylique

7. Composition thermocollante selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle contient 1 à 10 % en poids de méthacrylate de glycidyle.

8. Composition thermocollante selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composant formant armature est un polyéther bloc ester (COPE) dont la partie ester est constituée par du poly(butylène téréphtalate) (PBTP) et dont la partie éther est constituée de motifs éthylène glycol et/ou propylène glycol.

9. Composition thermocollante selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le matériau d'armature est un mélange de PEBA et d'un copolymère d'éthylène-propylène et/ou d'un terpolymère d'éthylène-

propylène diène, et en ce que le PEBA est constitué de blocs de Nylon® 6 et de segments éther à base d'éthylène glycol et/ou propylène glycol et en ce que le diène du terpolymère d'éthylène-propylène-diène, lorsque présent,
5 est du butadiène.

10 10. Composition thermocollante selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport en poids entre ledit composant adhésif et ledit composant formant armature est compris entre 80 :20 et 70 :30.

11. Composition selon la revendication 8 caractérisée en ce que le rapport en poids entre le composant adhésif et le polyéther bloc ester est de 60 :40.

15 12. Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce que le rapport en poids entre le composant adhésif et le composant formant armature est de 75 :25.

20 13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus des additifs tels que des résines conférant un collant au toucher, des agents ignifugeants, des agents de renforcement, des agents antistatiques, des agents anti-fongicides, des agents anti-oxydants, des stabilisants à la lumière et à la chaleur, des colorants, ainsi que des
25 charges, seuls ou en mélange de plusieurs.

14. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient une résine conférant un collant au toucher à froid.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que ladite résine conférant un collant au toucher à froid est du type ester glycolique.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que ledit ester glycolique est un ester de diéthylène glycol ou un ester de dipropylène glycol ou un dérivé ester glycolique de la colophane.

17. Composition selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisée en ce qu'elle contient entre 0,2 % et 10 % en poids de ladite résine, par rapport au poids total de la composition.

18. Bouchon d'obturation d'une ouverture quelconque d'un support caractérisé en ce qu'il est constitué d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

19. Bouchon selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il comprend une surface de dimensions supérieures à celles de l'ouverture à obturer ainsi qu'un moyen d'accrochage dans ladite ouverture.

20. Bouchon d'obturation d'une ouverture quelconque d'un support (4) caractérisé en ce qu'il est constitué d'une plaque (7) ayant des dimensions supérieures à celles de l'ouverture à obturer, et ayant une température de fusion et/ou décomposition supérieure à la température maximale utilisée pour coller le bouchon sur son support et en ce que la plaque (7) est revêtue sur au moins une de ses faces d'un film (8) fait d'une composition selon l'une des revendications 14 à 17.

21. Bouchon selon la revendication 20, caractérisé en ce que la plaque (7) est constituée d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

22. Bouchon selon la revendication 20, caractérisé en ce que la plaque (7) est constituée d'un matériau choisi dans le groupe constitué par un métal, un élastomère, un élastomère alvéolé, un plastique rigide,
5 du polytétrafluoroéthylène et une composition thermofusible contenant un agent d'expansion se décomposant à une température supérieure ou égale à 140°C.

23. Bouchon selon l'une des revendications 20 à 22,
10 caractérisée en ce que la plaque (7) a une épaisseur comprise entre 0,5 mm et 5 mm et en ce que le film (8) a une épaisseur comprise entre 0,3 mm et 3 mm.

24. Bouchon selon l'une des revendications 18 à 23, caractérisé en ce que le support (4) dont l'ouverture à
15 obturer est un support métallique.

25. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 pour la fabrication d'un bouchon pour obturer une ouverture quelconque de tout type de support.

20 26. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, pour la fabrication de tout type de produit industriel.

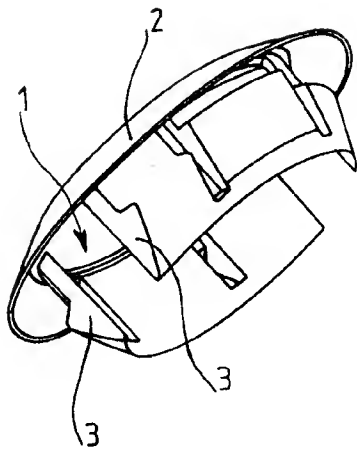


FIG. 1A

FIG. 1B

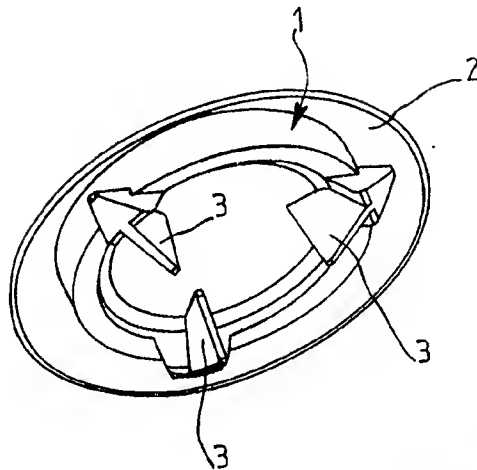
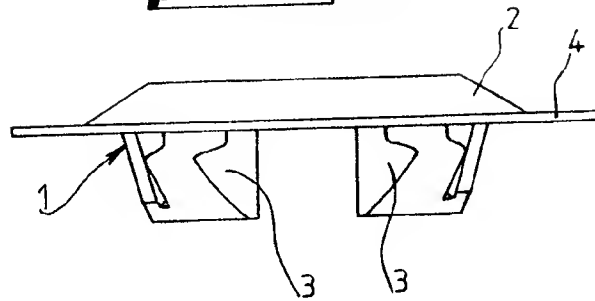


FIG. 3A

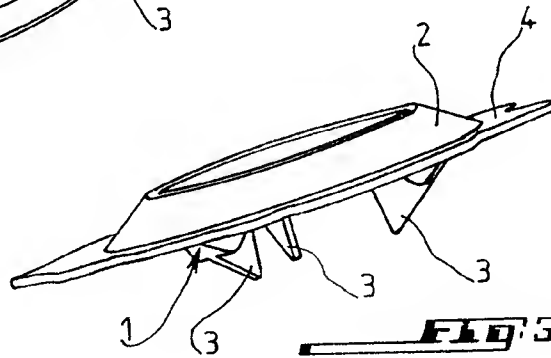


FIG. 3B

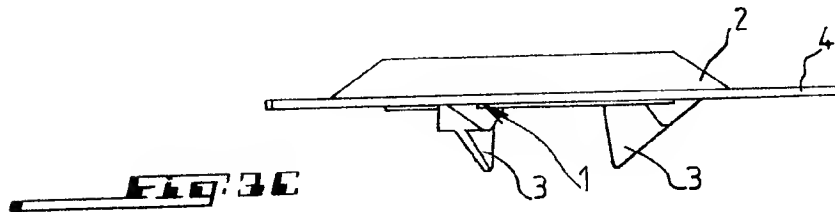


FIG. 3C

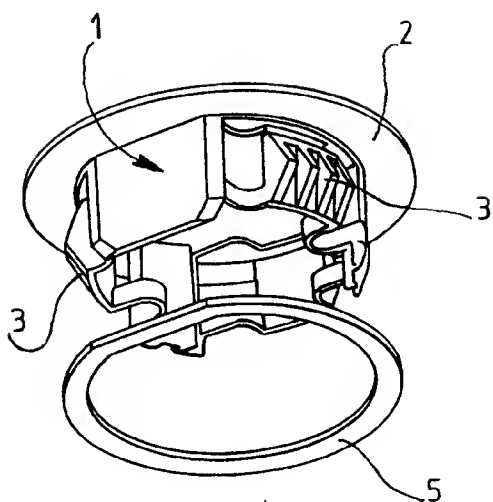


FIG. 2A

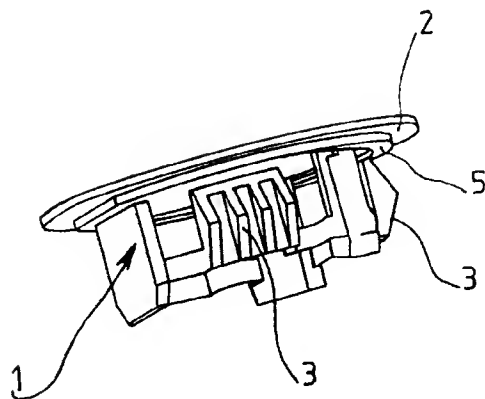


FIG. 2B

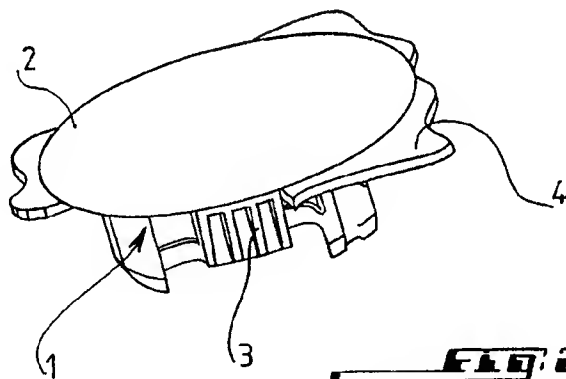


FIG. 2C

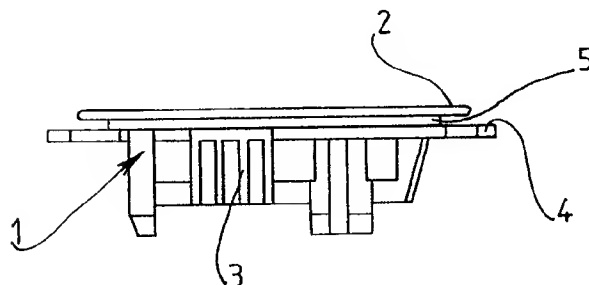
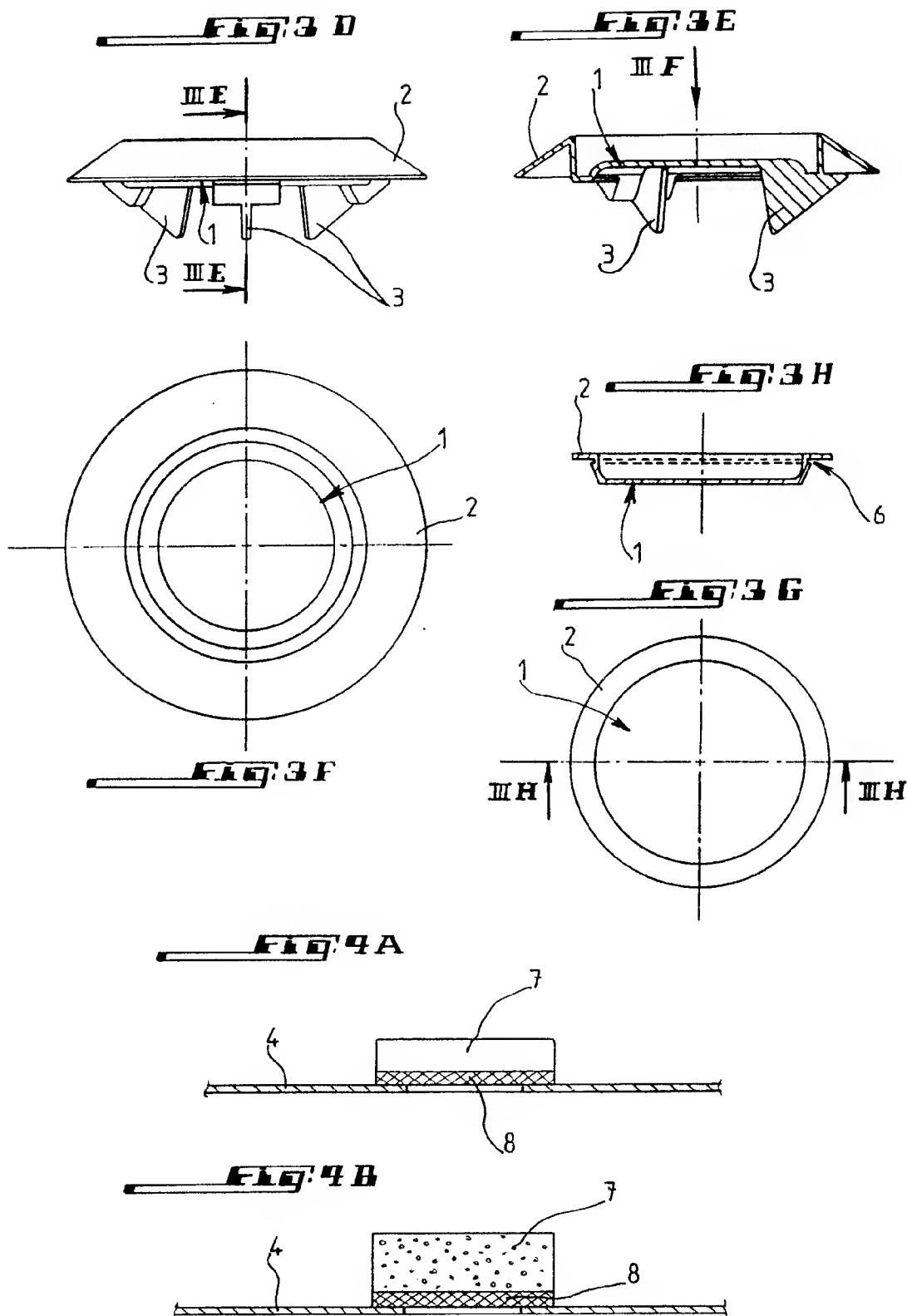


FIG. 2D



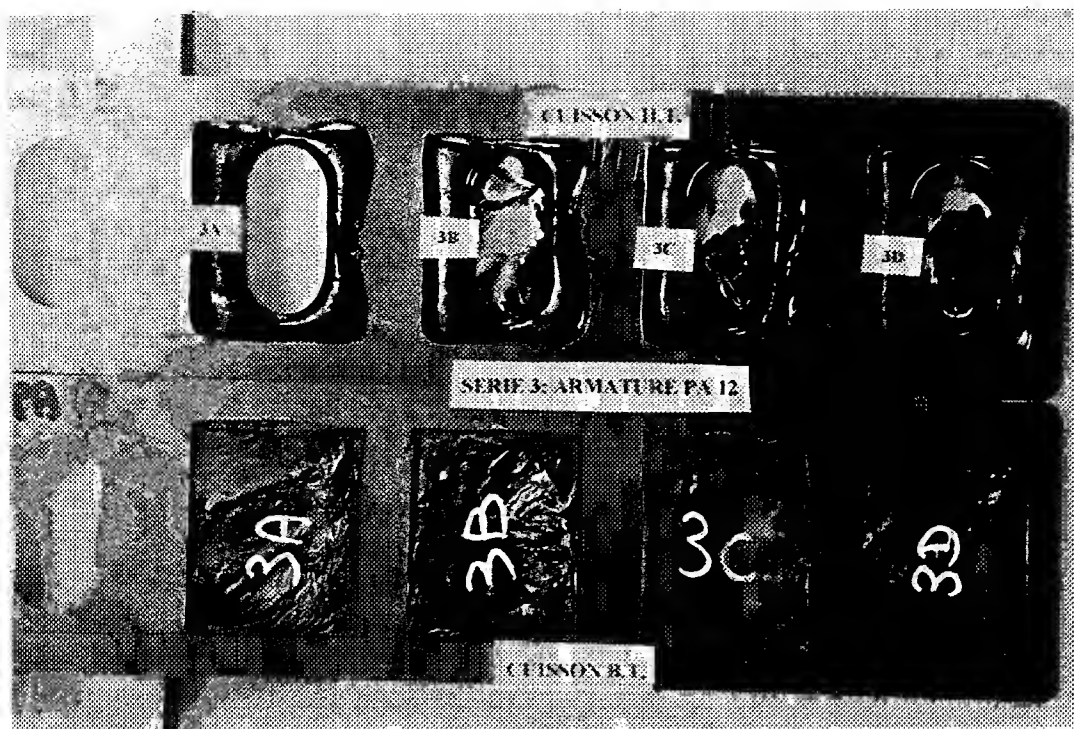


FIG. 5

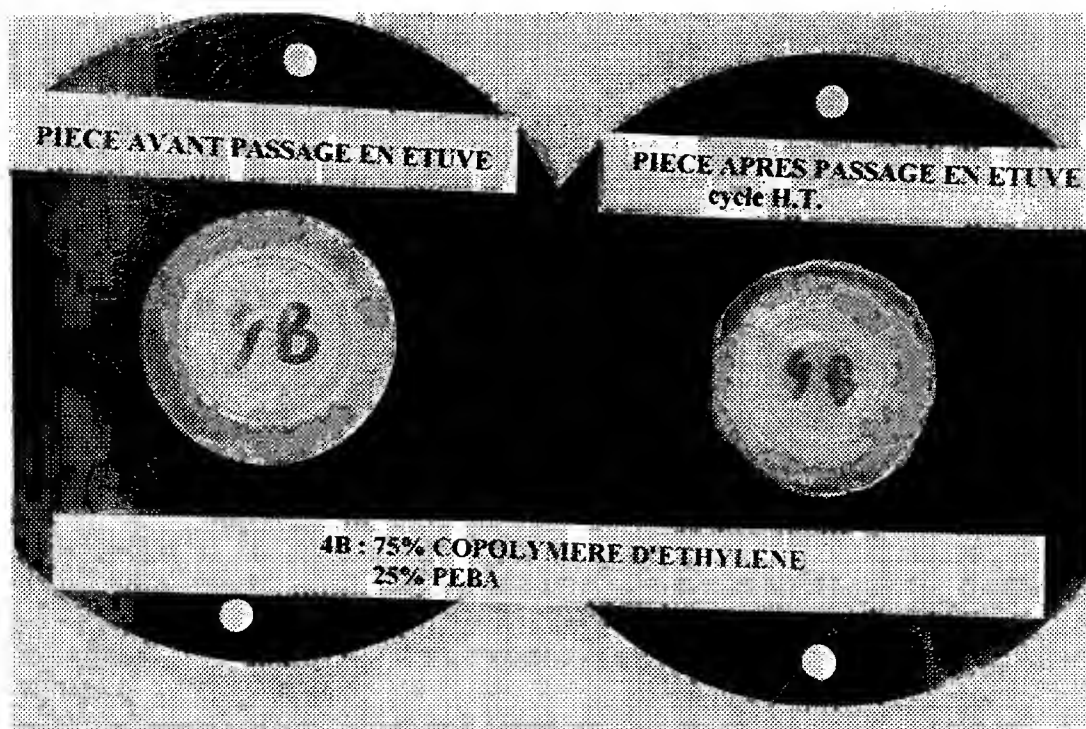
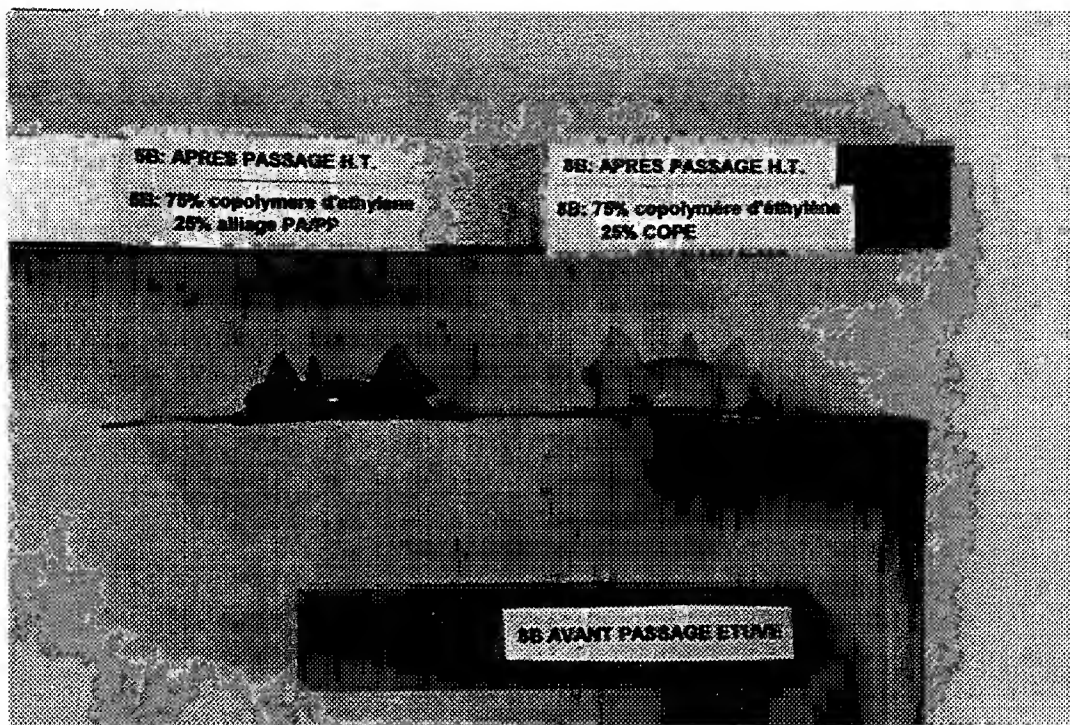
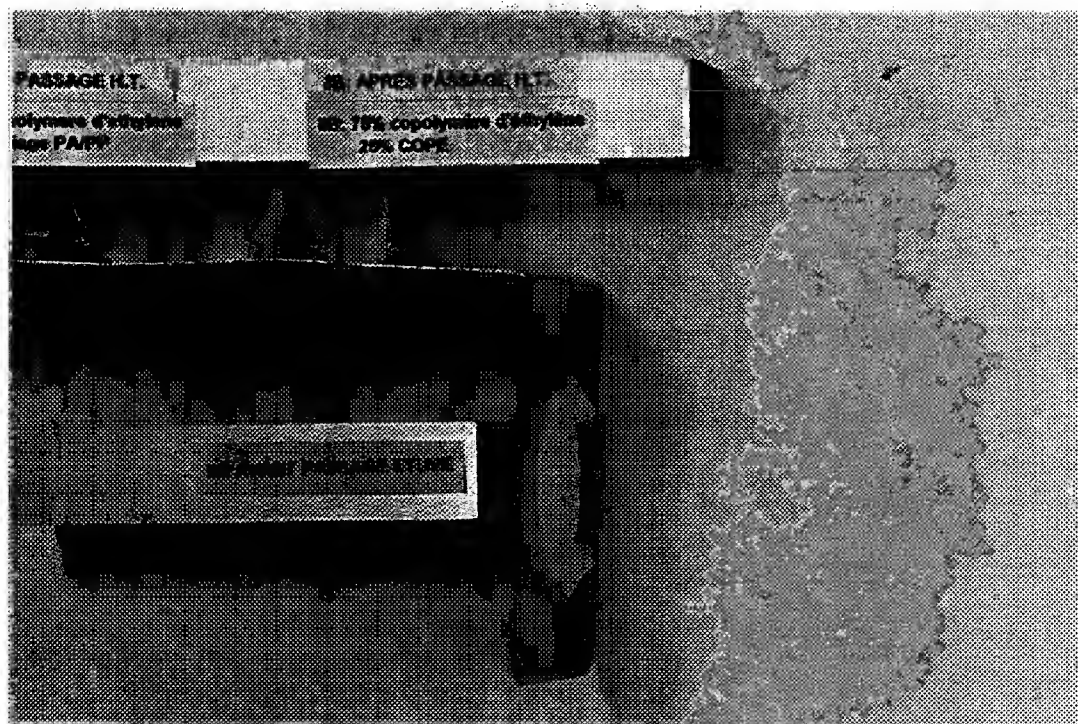


FIG. 7

**FIG 6 A****FIG 6 B**

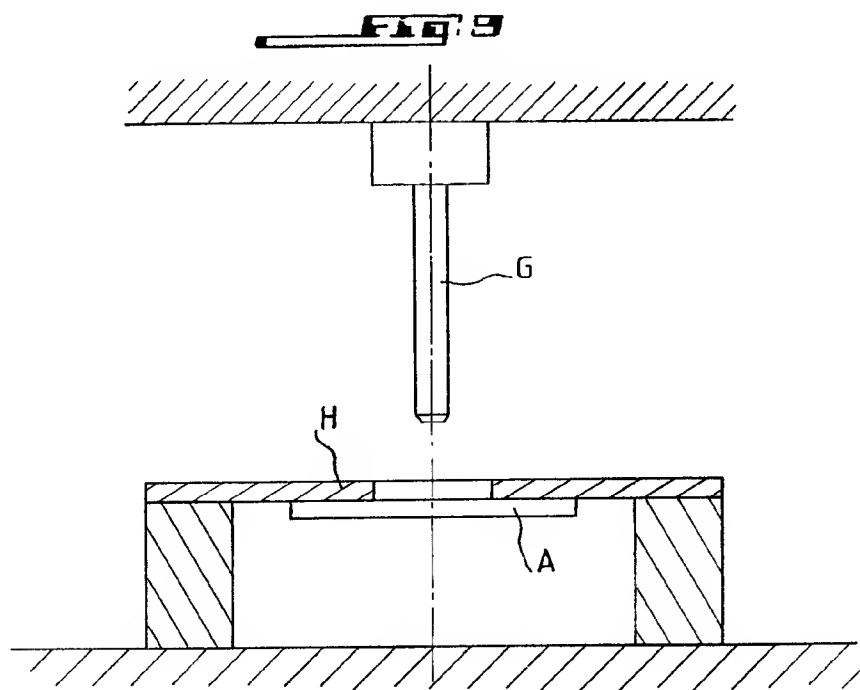
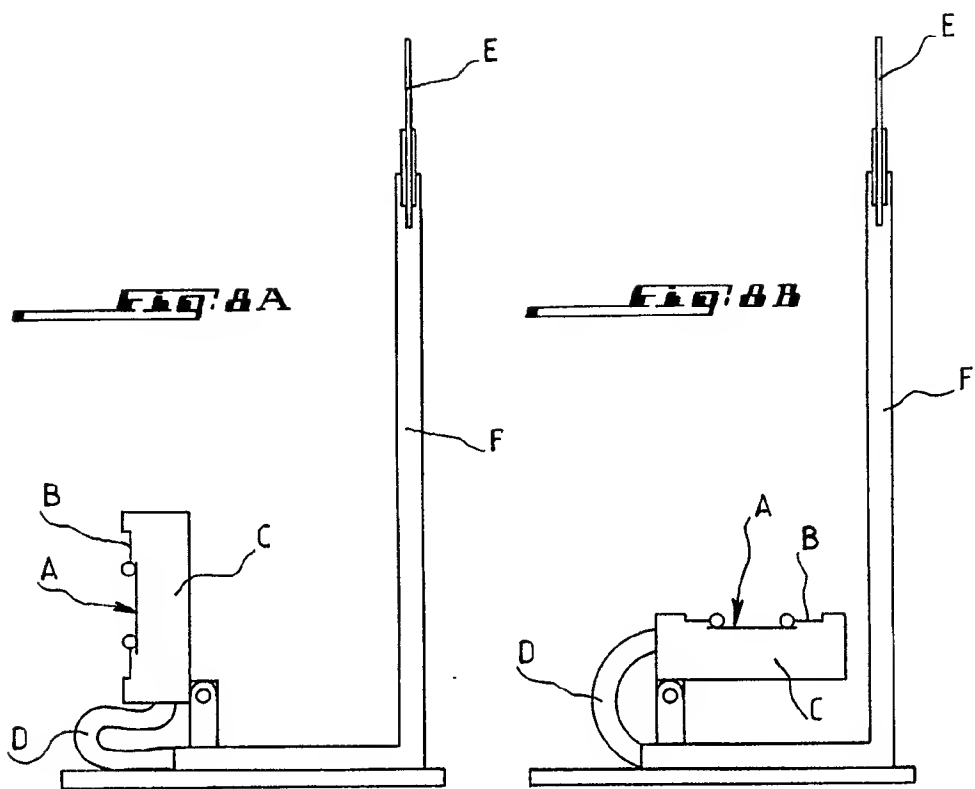


FIG. 10 A

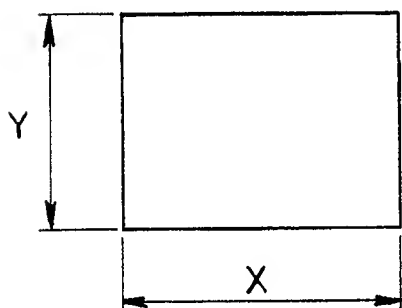


FIG. 10 B

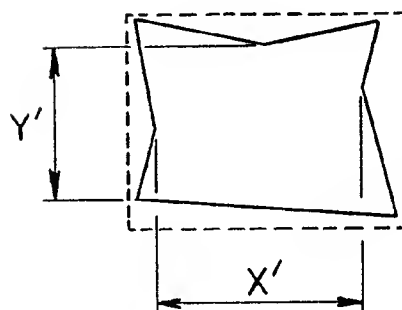


FIG. 11 A

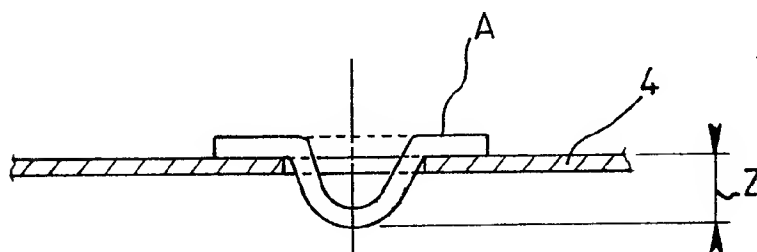
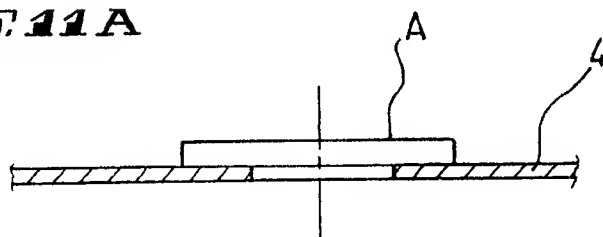


FIG. 11 B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J151/06 C09J151/00 C09J153/00 B65D39/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J C08F B65D C08J C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE 197 45 701 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB GMBH) 22 April 1999 (1999-04-22)	1-5, 9-13,17
Y	* page 4, ligne 19-35 ; revendications 1-9 ; abrégé * page 4, line 38-45 ---	18-22, 25,26
Y	FR 2 399 954 A (BOUCHON RAPID SA) 9 March 1979 (1979-03-09) the whole document ---	18-22, 25,26
X	EP 0 733 558 A (RAPID SA) 25 September 1996 (1996-09-25) * page 4, ligne 14 * page 3, line 24 -page 4, line 13 --- -/--	1-3,5, 13,18-25

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 1999

Date of mailing of the international search report

18/10/1999

Name and mailing address of the ISA

Europeaan Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01758

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 602 056 A (WANICZEK HELMUT ET AL) 22 July 1986 (1986-07-22) * colonne 3, ligne 3-9 ; colonne 1, ligne 46-69 ; colonne 2, ligne 14-22 ; colonne 2, ligne 54-64 *	1-3, 13-17,26
Y	EP 0 779 307 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 18 June 1997 (1997-06-18) * revendications 7,9,10 ; page 6, ligne 7 - page 7, ligne 26 ; page 2, ligne 22-35 ; page 2, ligne 55 - page 3, ligne 2 ; page 2, ligne 5-8 * page 2, ligne 55 -page 3, ligne 2	1-4,8-26
Y	EP 0 228 819 A (AMERICAN CAN PACKAGING INC ;KENDALL MCGAW LAB INC (US)) 15 July 1987 (1987-07-15) * revendications 1, 4 ; page 5, ligne 16-24 * abstract	1-4,8-26
A	US 3 760 031 A (SATO K ET AL) 18 September 1973 (1973-09-18) * claims 6, 2, 1 * column 4, line 13-37	1-4,8-18
A	EP 0 345 069 A (DU PONT) 6 December 1989 (1989-12-06) * revendications 9,1 ; page 3, ligne 50-55 ; page 3, ligne 6-19 * page 2, ligne 36-46	1-4,8-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01758

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19745701 A	22-04-1999	NONE	
FR 2399954 A	09-03-1979	AR 215725 A	31-10-1979
EP 0733558 A	25-09-1996	FR 2731984 A	27-09-1996
		DE 69600896 D	10-12-1998
		DE 69600896 T	02-06-1999
		ES 2126364 T	16-03-1999
		JP 9032818 A	04-02-1997
		US 5852854 A	29-12-1998
US 4602056 A	22-07-1986	DE 3306202 A	23-08-1984
		EP 0120252 A	03-10-1984
		JP 59159870 A	10-09-1984
EP 0779307 A	18-06-1997	WO 9702302 A	23-01-1997
EP 0228819 A	15-07-1987	BR 8700244 A	02-08-1988
		AU 594396 B	08-03-1990
		AU 6577186 A	04-06-1987
		CA 1265035 A	30-01-1990
		EG 17866 A	30-08-1991
		JP 1918508 C	07-04-1995
		JP 6043122 B	08-06-1994
		JP 62183343 A	11-08-1987
		KR 9504155 B	27-04-1995
		US 4803102 A	07-02-1989
		US 4910085 A	20-03-1990
		AT 49156 T	15-01-1988
		CN 1006209 B	27-12-1989
		DK 575186 A,B,	30-05-1987
		FI 864868 A,B,	30-05-1987
		GR 3000307 T	07-06-1991
		IN 168861 A	29-06-1991
		PT 83821 A,B	01-12-1986
		YU 37189 A	28-02-1991
		YU 203986 A	30-04-1990
US 3760031 A	18-09-1973	JP 48037130 B	09-11-1973
		US 3808294 A	30-04-1974
EP 0345069 A	06-12-1989	US 4861677 A	29-08-1989
		AT 88492 T	15-05-1993
		AU 613567 B	01-08-1991
		AU 3589689 A	07-12-1989
		CN 1041768 A	02-05-1990
		DE 68906080 T	21-10-1993
		JP 1940962 C	23-06-1995
		JP 2038479 A	07-02-1990
		JP 6068048 B	31-08-1994
		KR 140086 B	01-07-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No

PCT/FR 99/01758

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C09J151/06 C09J151/00 C09J153/00 B65D39/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09J C08F B65D C08J C08K C08L

Documentation consultée outre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté le recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	DE 197 45 701 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB GMBH) 22 avril 1999 (1999-04-22)	1-5, 9-13,17
Y	* page 4, ligne 19-35 ; revendications 1-9 ; abrégé * page 4, ligne 38-45 ---	18-22, 25,26
Y	FR 2 399 954 A (BOUCHON RAPID SA) 9 mars 1979 (1979-03-09) le document en entier ---	18-22, 25,26
X	EP 0 733 558 A (RAPID SA) 25 septembre 1996 (1996-09-25) * page 4, ligne 14 * page 3, ligne 24 -page 4, ligne 13 --- -/--	1-3,5, 13,18-25



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 octobre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/10/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: de Internationale No

PCT/FR 99/01758

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 602 056 A (WANICZEK HELMUT ET AL) 22 juillet 1986 (1986-07-22) * colonne 3, ligne 3-9 ; colonne 1, ligne 46-69 ; colonne 2, ligne 14-22 ; colonne 2, ligne 54-64 *	1-3, 13-17,26
Y	EP 0 779 307 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 18 juin 1997 (1997-06-18) * revendications 7,9,10 ; page 6, ligne 7 - page 7, ligne 26 ; page 2, ligne 22-35 ; page 2, ligne 55 - page 3, ligne 2 ; page 2, ligne 5-8 * page 2, ligne 55 -page 3, ligne 2	1-4,8-26
Y	EP 0 228 819 A (AMERICAN CAN PACKAGING INC ;KENDALL MCGAW LAB INC (US)) 15 juillet 1987 (1987-07-15) * revendications 1, 4 ; page 5, ligne 16-24 * abrégé	1-4,8-26
A	US 3 760 031 A (SATO K ET AL) 18 septembre 1973 (1973-09-18) * claims 6, 2, 1 * colonne 4, ligne 13-37	1-4,8-18
A	EP 0 345 069 A (DU PONT) 6 décembre 1989 (1989-12-06) * revendications 9,1 ; page 3, ligne 50-55 ; page 3, ligne 6-19 * page 2, ligne 36-46	1-4,8-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Office International No

PCT/FR 99/01758

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19745701 A	22-04-1999	AUCUN	
FR 2399954 A	09-03-1979	AR 215725 A	31-10-1979
EP 0733558 A	25-09-1996	FR 2731984 A	27-09-1996
		DE 69600896 D	10-12-1998
		DE 69600896 T	02-06-1999
		ES 2126364 T	16-03-1999
		JP 9032818 A	04-02-1997
		US 5852854 A	29-12-1998
US 4602056 A	22-07-1986	DE 3306202 A	23-08-1984
		EP 0120252 A	03-10-1984
		JP 59159870 A	10-09-1984
EP 0779307 A	18-06-1997	WO 9702302 A	23-01-1997
EP 0228819 A	15-07-1987	BR 8700244 A	02-08-1988
		AU 594396 B	08-03-1990
		AU 6577186 A	04-06-1987
		CA 1265035 A	30-01-1990
		EG 17866 A	30-08-1991
		JP 1918508 C	07-04-1995
		JP 6043122 B	08-06-1994
		JP 62183343 A	11-08-1987
		KR 9504155 B	27-04-1995
		US 4803102 A	07-02-1989
		US 4910085 A	20-03-1990
		AT 49156 T	15-01-1988
		CN 1006209 B	27-12-1989
		DK 575186 A, B,	30-05-1987
		FI 864868 A, B,	30-05-1987
		GR 3000307 T	07-06-1991
		IN 168861 A	29-06-1991
		PT 83821 A, B	01-12-1986
		YU 37189 A	28-02-1991
		YU 203986 A	30-04-1990
US 3760031 A	18-09-1973	JP 48037130 B	09-11-1973
		US 3808294 A	30-04-1974
EP 0345069 A	06-12-1989	US 4861677 A	29-08-1989
		AT 88492 T	15-05-1993
		AU 613567 B	01-08-1991
		AU 3589689 A	07-12-1989
		CN 1041768 A	02-05-1990
		OE 68906080 T	21-10-1993
		JP 1940962 C	23-06-1995
		JP 2038479 A	07-02-1990
		JP 6068048 B	31-08-1994
		KR 140086 B	01-07-1998